

正



特許権 主権 (国名・出願日・出願番号)

(1) アメリカ合衆国 1974年11月17日
特許出願第 523163号

(全額出資)

特 許 願 (特許法第35条
但書の規定による特許出願)

昭和50年11月17日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

シール用組成物およびそれを使用されるプライマー組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

3. 発明者

住 所 (居所) アメリカ合衆国ミシガン州ワシントン
アドリアン、シヤディレン5363番
氏 名 アル・ラスキン・ブライアント (ほか1名)

4. 特許出願人

住 所 (居所) アメリカ合衆国ニューヨーク州10036,
ニューヨーク市、アベニュー・オブ・ジ・アメリカズ1133番
氏 名 (名称) インモント・コーポレーション
代表者 追光
国 籍 アメリカ合衆国

5. 代 理 人

居 所 東京都中央区日本橋/丁目アサヒ/ア号日本橋東海ビル
氏 名 弁護士 松 芳 正 監

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 / 通 (3) 優先権証明書 / 通

(2) 委 任 状 2通 (4) 願 書 本 1通 式 小冊
50 138026 審査

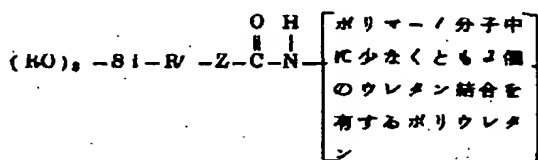
明 細 書

1. 発明の名称

シール用組成物およびそれを使用されるプライマー組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) 式



を有する末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタンポリマー〔式中Rは1〜6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基よりなる群から選ばれた二価の炭化水素基であり、Zは-Si-および-NR'- (式中R'は水素または1〜6炭素原子の低級アルキル基である)〕

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-73561

③公開日 昭51.(1976)6.25

②特願昭 50-138026

②出願日 昭50.(1975)11.17

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6692 48

7107 47

7160 45

7160 45

⑤日本分類

25(1)F8

26(5)G02

25(1)D52

25(1)A271.21

⑤Int.Cl²

C09K 3/10//

C08G 18/83

C08L 75/04

C08K 5/54

よりなる群から選ばれた基である)と、

(b) 少量のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

との配合物であるプレポリマーよりなるシール用組成物。

(2) 重量基準で5〜35%の塩素化ゴム、2〜20%のカーボンブラック、21〜20%のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、21〜20%の2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール紫外線遮蔽剤、20〜80%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の25〜200%の塩素化ゴム用ポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるガラス用プライマー組成物。

(3) 重量基準で5〜35%の塩素化ゴム、2〜20%のカーボンブラック、21〜20%のN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、20〜80%の塩素化ゴム用の無水芳香族溶媒および使用塩素化ゴム量の25〜200

多の塩素化ゴム用のモノマー性またはポリマー性可塑剤よりなる、シール材に使用されるアクリル系ラッカーを塗布した鋼用のプライマー組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はキュア速度を向上させた、末端にケイ素を有する迅速キュア可能な有機シール用組成物およびこのシール用組成物に使用される金属用およびガラス用プライマー組成物に関する。本発明のシール用組成物は自動車その他に迅速キュアリングシール材として使用される。これらのシール材は風よけを自動車の車体に固定するときのような、ガラスを金属にシールするのに特に有用である。

本発明に関連する従来技術は米国特許第3,632,557号明細書に充分に記載されていると思われるので、この特許明細書を本発明の参照文献として引用する。

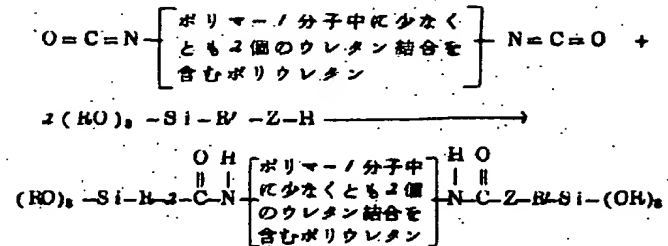
この特許明細書は加硫加能な末端にケイ素を有する有機ポリマーを記載している。このポリマーの構造および製法に図式によつて次の如く表わ

ーアミノプロピルトリメトキシシランを配合することによつて、著しく速いキュア速度をもつシール用組成物が得られることを見出した。ポリマーの重量基準で約0.5〜2.0%の量が特に効果的であることがわかった。

自動車の風よけガラス用シール材に要求されるキュア速度の一例として、大きな自動車製造会社の一社はシール材を取付けてから6時間以内に少なくとも274 kg/cm² (56 psi) のへき開強さを必要としている。前述の米国特許明細書に記載されている組成物を使用するときのキュア速度は6時間以内で274〜211 kg/cm² (14〜30 psi)、典型的には約174 kg/cm² (29 psi) となる。これに対して、本発明のシール用組成物は3.5時間のキュアリング時間で274 kg/cm² (56 psi) のへき開強さを示す。この試験に使用したへき開試験は補遺の項に説明してある。

本出願人は、ポリマーを被覆するために前述の有機ポリマーシール用組成物に使用されるオルガノケイ素化合物がア−アミノプロピルトリメトキ

すことができる。



式中Rは1〜6炭素原子の低級アルキル基であり、R'は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基からなる群から選んだ二価の架橋基であり、Zは−B−および−NR'− (式中R'は水素または1〜6炭素原子の低級アルキル基である) からなる群から選んだ基である。

本出願人は、これらのポリマーが自動車の風よけに使用するシール材に要求されるキュアリング速度をもたないという不利をもつことを見出した。

本出願人は前述の従来技術として既知の加硫可能なポリマーに少量のN−(β−アミノエテル、γ

シシランであり、またシール用組成物に使用されるシラノールキュア用触媒の量がポリマー重量基準で0.5%を超えないときに、特に好結果が得られることを見出した。好適なシラノール結合キュアリング触媒はジブチルスズ ジアセテートである。ポリマーの重量基準で約0.5〜2.0%の量のN−β−アミノエテル−γ−アミノプロピルトリメトキシシランが自動車の風防ガラスシール材に特に要求されている次の仕様を満足させるのに必要なことがわかった。

キュアリング速度：施工後6時間で少なくとも

274 kg/cm² (56 psi) のへき開強さ

接着力：長時間の耐候試験後に優秀な接着力を失わないこと

臭気：不快な臭気のないこと

6ヶ月の老化試験の前後の粘度：450〜850の範囲内のK値

シール材のたれ落ちがないこと

かたさ：ショアAのかたさが65以下であること

これらの仕様に対する各種試験の説明は本明細

補遺の項に記載した。

本発明の典型的なシール用組成物の製造法を次の実施例で述べる。

実施例 1

米国特許第 3,632,557 号明細書に記載のタイプのポリマーは次の如くに製造される。

A ニアックス PPG 2025 ワン (Niax PPG2025 ONE, ユニ オンカーバイド、コーポレーション ンから市販されている分子量 2000 のポリエーテルジオール) ハイレン TM (Hylene TM, デュポンから市販されている 80 : 20 品位のトルエンジイソシア ネート)		2001.00g
水 酢 酸		0.55
ジブチルスズジアセテート		0.45
B 無水トルエン		110.00
C 無水トルエン		81.00
シラン A1110 (ユニオン、		

	重量部	ポリマー重量 基準の%
実施例 1 のポリマー	106.00	—
無水カーボンブラック	40.00	37.7%
タクシール A	1.55	1.46
ジブチルスズジアセテート (DBTDA)	0.10	0.09
N-β-アミノ エチル-γ- アミノプロピルトリメトキシ シラン (A-1120)	1.00	0.94
合 計	148.65	

実施例 1 のポリマーとタクシール A (約 58 号のヒマシワックスおよび 42 号の石綿よりなるサベーカー・カスター・オイル・カンペニーから市販されているレオロジー改良剤) とを二重プラネタリーミキサーに加え、3~4 分間混合する。次に DBTDA を加えて、3~5 分間混合する。次にトリメトキシシラン化合物を加えて、約 5 分間混合する。最後にカーボンブラックを加え、生成する混合物を水銀柱 38/100 (1.5 インチ) の減圧で 3/4 ~ 1 時間混合する。すべての混合は無水

カーバイド、コーポレーションか ら市販されている γ-アミノプロ ピルトリメトキシシラン)	68.30
D 無水メタノール	273.00

合 計 2738.30g

A を無水条件で 68.3℃ (150°F) に加熱し、68.3℃ に 55 分間保つてから、B を加える。それ以後 45 分間にわたって温度を徐々に下げて、40.6℃ (105°F) にする。約 40.6℃ での加熱をさらに 2.25 時間続けてから、C を加える。次の 2.25 時間にわたって、温度を 65.6 ~ 73.9℃ (150 ~ 165°F) に保ち NCO が完全でないことをチェックする。生成物を D と短時間遅延加熱してから放置してアワを吹きあがらせて脱気を行ない、最後に冷却する。

実施例 2

シール材を次の如くに製造した。

の条件で行ない、生成シール材は減圧のまま 10 ~ 15 分間放冷し、次に減圧シールを破り、シール材を無水条件で包装する。

次の諸性質は実施例 2 に従って作つたシール材の代表的なサンプルを試験することによつて得られたものである。

キュアリング速度: 2.5 時間で 194 kg/cm² (56 psi) のへき開強さ

接着性: 耐候試験機で 57.8℃ (130°F) で 1500 時間試験後優秀な接着性

臭気: 不快臭なし

35℃ (95°F) で老化試験したときの粘度 (K 値: 新しいシール材: 624、30 日間の老化試験後: 660、6 個月間の老化試験後: 718
シール材のたれ落ち: なし

かたさ: 63

本発明のシール材は正常の条件でもシール材としての性質および接着性を示すが、自動車用の風防用を使用するとき、前述の顕著な性質を得るためには、次に述べるガラス用および金属用プライマ

ーを使用する必要がある。

ガラス用プライマー

塩素化ゴム 5 ~ 25 重量%
 フーネス系のカーボンブラック 2 ~ 20 重量%
 シラン A-1120 (実施例 2 参照) 0.1 ~ 2.0 重量%
 テヌビン 327 (Tinubin 327, 0.1 ~ 2.0 重量%
 ヌー (3', 5'-ジ-1-ブチル-2-
 ヒドロキシフェニル)-5-クロル
 ベンゾトリアゾール、Ciba-Geigy より市販)

塩素化ゴム用の普通の無水溶媒 20 ~ 80 重量%

塩素化ゴム用の通常の可塑剤: 使用塩素化ゴムの 25 ~ 100 重量%

ガラス用プライマーに使用される塩素化ゴムは塩素含有量 64 ~ 65 %, 分子量 5,000 ~ 20,000 のゴムでなければならない。この種のゴムの化学および分子構造は「トレタイズ・イン・コーティングス」(Myers and Long: Treatise in Coatings, Vol. 1, Part 1 (Dekker, 1967))

	重量%範囲
アロブレン X-20 塩素化ゴム	15 ~ 20 %
パラプレックス G-56 可塑剤	15 ~ 20 %
スターリング R (Sterling R) カー ボンブラック	4 ~ 10 %
シラン A-1120	0.5 ~ 1.0 %
テヌビン 327 紫外線遮断剤	1 ~ 2 %
無水トルエン	50 ~ 60 %
	100 %

アクリル系ラッカー塗装膜に対する金属用プライマー

金属用プライマーは広義に見て広義のガラス用プライマー組成物と同一であるが、次の例外をとる。

- (1) 紫外線遮断剤を省略する。
- (2) 可塑剤としてジイソデシル フタレートのような塩素化ゴムに対する従来のモノマー性可塑剤が好ましい。しかしながら、ガラス用プライマーの場合に述べたポリマー性の可塑剤もまた使用できる。

特開 昭51-73561 (4)

に説明されている。この種のゴムは ICI からたとえばアロブレン (Allioprene X-20) という商品名で、またヘルキユレスからパーロン (Parlon) という商品名で入手できる。5, 10, 20 または 125 のような粘度の品種を使用できるが、20 の品種のものが好ましい。

塩素ゴム用として従来使用されている無水の芳香族溶媒をガラス用プライマーの溶媒として使用することができる。含水溶媒であると、シランが加水分解されて破壊されるので、使用溶媒は無水でなければならない。

ガラス用プライマーに使用される可塑剤は塩素化ゴムと両立し得るポリマー性ポリエステル可塑剤からなる群から選ばなければならない。この群の可塑剤はこの技術分野でよく知られている。ローム・アンド・ハースから市販されているポリマー性ポリエステル可塑剤であるパラプレックス (Paraplex) G-56 が好ましい。

好適なガラス用プライマーは次の組成をもつ。

好適な金属用プライマーの組成を次に示す。

	重量%範囲
アロブレン X-20 塩素化ゴム	15 ~ 25 %
ジイソデシルフタレート可塑剤	5 ~ 15 %
スターリング R カーボンブラック	3 ~ 5 %
シラン A-1120	0.5 ~ 1.0 %
無水トルエン	60 ~ 70 %
	100 %

プライマーおよびシール材の通常の使用法では風防ガラスの周囲にガラス用プライマーをブラシで塗布し、数分間プライマーを空気乾燥し、次にプライマーを塗布した部分にシール材のビードを置く。アクリル系のラッカーで塗装した車体の鋼に金属用プライマーをブラシで塗装し、数分間気乾させる。風防ガラス上のシール材のビードを車体鋼板に押しつける。

前述の如く塗布された本発明のシール材の接着性はシール材を使用している自動車の後部の強さ (圧力に対する強さ) と実質的に等与することが立証された。

実施例2のシール材のキュア速度および強さにかよぼすN-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランA-1/130の量の影響を次表に示す。

A-1/130の 重量多(ポリマ- 重量基準)	へき開強さ kg/cm ²	
	経過時間	
	22時間	28時間
0	235(5psi)	1406(300psi)
0.5	408(38°)	1246(291°)
1.0	422(60°)	2292(326°)
1.7	436(62°)	2763(393°)
2.0	422(60°)	2742(390°)

本発明のシール材はまた充填剤、補強剤、レオロジー改良剤、紫外線遮断剤のような従来使用されているシール材添加剤を含むことができる。本明細書の実施例のカーボンブラックは、本発明を広義に解釈すれば必ずしも必要ではないが、前述の自動車の風防用に必要な特定の粘度、ずり落ちない性質およびかたさを得るために必要である。

ノプロビルトリメトキシシランを使用するとき、RはCH₃であり、HはC₆H₅であり、ZはNHである。

本明細書では大部分が自動車の風防用シール材に要求される性質を得ることに関連して説明されているが、この技術分野の専門家には、これより苛酷でない用途のシール材が本発明で特定した範囲外でなし得ることが明らかである。

補遺 試験法

キュア速度(へき開強さ)

アクリル系のラッカーを塗布し、プライマーを塗布した板金の上に10/16mm×64mm(4"×1/4")のビードを押出し、その上に別の板金をのせる。塗布した両方の板金をビードの平面に直角な平面内で引張る。

粘度

シール材2.0gがP₁=422kg/cm²(60psi)およびP₂=211kg/cm²(30psi)の圧力でそれぞれ2.64mm(0.104")のオリフィスを出するのに要する時間t₁およびt₂を測定し、t₁

特開昭51-73561(5)

同様にテクサシールAレオロジー改良剤も本発明の広義の範囲には必ずしも必要ではないが風防用シール材に特に要求されるずり落ちない性質および粘度を得るために必要である。所定の性質を得るために必要なこれらの材料の有効量の決定はこの分野の技術者の技術の範囲内でなし得ることである。

ジブチルスズジアセテートのようなシラノール結合触媒をポリマーの重量基準で0.5%以上の量で使用するときには、シール材の接着性は経時的に劣化する。

A-1/130の代りに、これとまわめて深い関係にあるγ-アミノプロビルトリメトキシシランA-1/110を使用すると、かなり長いキュア時間を要する。たとえば274kg/cm²(56psi)のへき開強さになるまでの所要時間はA-1/130を使用するときの22時間に対してA-1/110の場合には28時間を要する。

前記米国特許明細書記載の腐記反応でポリマーを被覆する適当なオルガノケイ素化合物γ-アミ

およびK値を求める次の式

$$K = P \times t^n$$

$$n = \frac{\log P_2 - \log P_1}{\log t_2 - \log t_1}$$

に挿入することによって決定される。

ずり落ちまたはたれ落ち

断面積が64mm×64mm(1/4"×1/4")のシール材のビードをガラス板につけ、板を垂直に立ててキュアさせる。シール材は下方に作動またはずり落ちまたはたれ落ちてはならず、もとの位置にとどまっていなければならない。

かたさ

キュアしたシール材のかたさはショアA-2の硬度計によつて測定される。

本発明の実施態様は次の如く要約される。

- (1) 少量がポリマー重量基準で約0.5-2.0%である特許請求の範囲(1)に記載の組成物。
- (2) 組成物がさらに従来使用されているシラノール結合触媒を含む前記(1)記載の組成物。

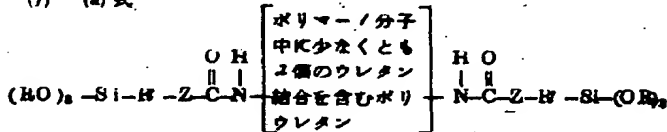
(3) 触媒がポリマーの重量の約 0.1% 以下の量で使用される前記(2)記載の組成物。

(4) 媒がジフタルスズジアセテートである前記(3)記載の組成物。

(5) R が CH_3 であり、R' が C_6H_5 であり、Z が NH である前記(4)記載の組成物。

(6) 該組成物が 6 時間のモイストユアークユアリング後少なくとも 5 ポール (56 psi) のへき開強度を出し、450~850 の K 値で示される粘度を有し、また該組成物がさらに無水カーボンブラックおよび石綿とヒマシワックスとからなるレオロジー改良剤の有効量を含む前記(5)記載の組成物。

(7) (a) 式



を有する、末端にケイ素を有する加硫可能なポリウレタン〔式中 R は 1~6 炭素原子の低級アルキ

5,000~20,000 の分子量を有する塩素化ゴム 1.5~2.0 重量部、ポリマー性ポリエステル可塑剤 1.5~2.0 重量部、カーボンブラック 4~1.0 重量部、シラン 0.5~1.0 重量部、紫外線遮断剤 1~2 重量部、および無水トルエン 50~60 重量部よりなる特許請求の範囲(2)記載の組成物。

04 64~65% の塩素含有率まで塩素化し、5,000~20,000 の分子量を有する塩素化ゴム 1.6~2.3 重量部、ジイソデシルフタレート可塑剤 5~1.5 重量部、カーボンブラック 2~5 重量部、および無水トルエン 60~70 重量部よりなる特許請求の範囲(3)記載の組成物。

05 (a) ガラス表面、(b) 金属表面および(c) シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある特許請求の範囲(1)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

06 (a) ガラス表面、(b) 金属表面および(c) シール材および接着剤として作用する該ガラスおよび金属表面間にある 記(6)記載のシール用組成物よりなる積層製品。

ル基であり、R' は二価の炭化水素基、二価の炭化水素エーテル基および二価の炭化水素アミノ基とからなる群から選ばれた二価の炭化水素基であり、Z は -O- および -NR' (式中 R' は水素または 1~6 炭素原子の低級アルキル基である) よりなる群から選んだ基である) と、

(b) 少量の N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランとを混合することよりなる急速キュアリングシール用組成物の製造法。

(8) 少量が約 0.5~2.0% である前記(7)記載の方法。

(9) 従来使用されているシラノール結合触媒をもまた混合する前記(8)記載の方法。

07 該触媒がポリマーの重量基準で約 0.1 重量部以下の量で混合する前記(9)記載の方法。

08 触媒がジフタルスズジアセテートである前記(10)記載の方法。

09 R が CH_3 であり、R' が C_6H_5 であり、Z が NH である前記(10)記載の方法。

10 64~65% の塩素含有率まで塩素化し、

11 金属表面が通常のペイントで塗装された自動車の手体であり、ガラスおよび金属表面にプライマーを塗装した前記(10)記載の積層製品。

12 使用されるガラス用プライマーが特許請求の範囲(2)に記載された組成物である前記(10)記載の積層製品。

13 使用されるガラス用プライマーが前記(10)に記載の組成物である前記(10)記載の積層製品。

14 使用される金属プライマーが特許請求の範囲(3)に記載の組成物である前記(10)記載の積層製品。

15 使用される金属用プライマーが前記(10)記載の組成物である前記(10)記載の積層製品。

代理人 弁理士 秋 沢 政 元
外 2 名

* 前記以外の発明者および復代理人

(1) 発明者

住 所 (居所) アメリカ合衆国 オハイオ州43615, トレド,
 バイックロフトドライブ3806番
 氏 名 ジョセフ・オウガスト・ワイズ

(2) 復代理人

居 所 東京都中央区日本橋兜町2丁目3番地
 太洋ビル 電 話 (666) 6363

氏 名 (5792) 秋 沢 政 光

居 所 同 上

氏 名 (6734) 佐 竹 章

居 所 同 上

氏 名 (7031) 井 口 定 雄

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-68625

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月28日

C 08 G 18/83
C 09 J 3/16
C 09 K 3/10NGV
PHV7311-4J
6681-4J
D-2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにその用途

⑯ 特 願 昭62-211519

⑰ 出 願 昭62(1987)8月27日

優先権主張 ⑱ 1986年8月28日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3629237.0

㉑ 発 明 者 ウィンフリート・エム ドイツ連邦共和国、エルクラート、レルヒエンウエーク、メルリング 6

㉒ 発 明 者 トーレ・ポドラ ドイツ連邦共和国、モンハイム、ドイツセルストラッセ、31

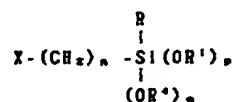
㉓ 出 願 人 ヘンケル・コマンディ ドイツ連邦共和国、デュッセルドルフ・ホルトハウゼン、トゲゼルシャフト・ア
ウフ・アクティーン
ヘンケルストラッセ、67

㉔ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ
湿分硬化性ポリウレタン並びにそ
の用途

2. 特許請求の範囲

1) a) OH基を末端に持つ線状のジ- および/または
はトリオールをジイソシアネートと反応させ
てNCO-基を末端に持つ少なくとも 2の数平均
NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC
O-基の一部を炭素原子数 1~18の線状または
分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキ
ルポリエーテルアルコールと反応させて少な
くとも 1で 2より少ない数平均NCO-官能度の
ポリウレタンとするかまたはa') OH基を末端に持つ線状のジ- および/または
はトリオールをモノイソシアネートとジイソ
シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を
末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平
均NCO-官能度のポリウレタンとし
そしてb) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊
離NCO-基を下記一般式(式中、X は -SH、-NHR³、R³CH-CH-CH₂-O-、
 $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH-CH-CH_2-O- \end{array}$ -(NH-CH₂-CH₂)_n、-NHR³ であり、

n' は 1または 2であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR¹ であり、R¹ は -(CH₂-CH₂-O)_n、-R² であり、R² は水素原子または炭素原子数 1~10の場合
によっては置換された脂肪族- および/または
は脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、
R³ は炭素原子数 1~10の場合によっては置換
されたアルキル残基であり、R⁴ は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり
そしてn は 1~8 で、n' は 1~30で、p は 1以上で
ありそして q+pは 2以下を意味する。)

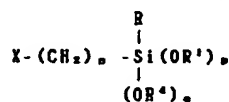
で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン。

- 2) 線状のジ- および/またはトリオールが 300 ~ 6500 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項記載のポリウレタン。
- 3) 線状のジ- および/またはトリオールが 500 ~ 3000 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のポリウレタン。
- 4) 線状のジ- および/またはトリオールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタンジオール類、ヒドエロキシステアリアルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシシラン化生成物、特にエトキシシラン化生成物またはプロポキシシラン化生成物である特許請求の範囲第 1 ~ 3 項

末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離 NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

- (NH-CH₂-CH₂)_n、-NHR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)_n、-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1 ~ 10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、

R² は炭素原子数 1 ~ 10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R² は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル残基であり

の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 5) NCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均 NCO-官能度が 1.2 ~ 1.8 である特許請求の範囲第 1 ~ 4 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 6) モノアルキルポリエーテルアルコールが 1000 ~ 2000 の数平均分子量を有する特許請求の範囲第 1 ~ 5 項の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 7) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてその NCO-基の一部を炭素原子数 1 ~ 18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

- a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させて NCO-基を

そして

n は 1 ~ 8 で、n' は 1 ~ 30 で、p は 1 以上でありそして q+p は 2 以下を意味する。]

で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法。

- 8) 300 ~ 6500 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。

- 9) 500 ~ 3000 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項または第 8 項記載の方法。

- 10) 線状のジ- および/またはトリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタンジオール類、ヒドエロキシステアリアルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能

性または三官能性アルコールのアルコキシ化生成物、特にエトキシ化生成物またはプロポキシ化生成物を用いる特許請求の範囲第 7～9 項の何れか一つに記載の方法。

11) NCO-基を末端に持つ 1.2～1.8 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンを用いる特許請求の範囲第 7～10 項の何れか一つに記載の方法。

12) 1000～2000 の数平均分子量を有するモノアルキルポリエーテルアルコールを用いる特許請求の範囲第 7～11 項の何れか一つに記載の方法。

13) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてその NCO-基の一部を炭素原子数 1～18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/また

されたアルキル残基であり、

R^a は炭素原子数 1～4 のアルキル残基でありそして

n は 1～8 で、m は 1～30 で、p は 1 以上でありそして n+p は 2 以下を意味する。))

で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンを、場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物と一緒に

シーリング・コンパウンドおよび/または接着剤として用いる方法。

3. 発明の詳細な説明

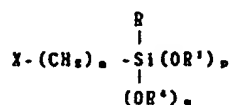
本発明は、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン、その製造方法およびそれを接着剤およびシーリング・コンパウンドに用いることに関する。

遊離 NCO-基を持つ湿分硬化性の一成分ポリウレタン系は塗料、接着剤およびシーリング・コ

はトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離 NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、R²CH-CH-CH₂-O-、

-(NH-CH₂-CH₂)_{n'}、-NHR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR' であり、

R' は -(CH₂-CH₂-O)-、-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1～10 の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R² は炭素原子数 1～10 の場合によっては置換

ンパウンドの基として公知である。ポリウレタン- プレポリマーの NCO-基の一部を、珪素原子の所のアルキル基がイソシアネートに対して反応性の基(例えばメルカプト基、アミン基)を有しているアルコキシシラン類と反応するシステムも公知である(米国特許第 3,627,722 号明細書参照)。この手段によって種々の無機物表面への接合が改善されたと報告されている。しかしながら硬化(架橋)は必ず未反応の遊離 NCO-基の参加下で行われる。

有機官能性アルコキシシラン類と反応したポリウレタンは無機材料に対する多くのプライマーの成分でもある。この場合にも、Si(OR)₂-基が無機物の基体と本来の塗料との間の接着の改善を實現される。更にドイツ特許出願公開第 2,551,275 号明細書には、専らアルコキシシラン末端基を介して硬化する自動車用シーリング・コンパウンドが開示されている。この場合、例えば 63 の Shore 硬度を有する硬化物が得られる。

実質的にイソシアネート末端基を介して硬化する一成分・ポリウレタン系は、架橋の間に一部放出される二酸化炭素によって、硬化した物質中にしばしば小さな気泡を発生させる。これに対してSi(OR)₃-基を介しての硬化は原則として気泡を生じない。

従って、Si(OR)₃-基を有するポリウレタン系は硬化した状態においてあまり弾性のない硬質で且つ脆弱な物質を形成する。それ故に、この状態ではシーリング・コンパウンドの基礎として適していない。何故ならば、多くの用途分野で高いレジリエンスを持つ軟質の弾性物質が要求されているからである。それ故に、例えば上記のドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書に記載された重合体系よりも良好な弾性を持つこの種の系が望ましい。

従って、本発明は、空气中湿分の存在下に気泡を形成することなく硬化しそして気泡を形成しない従来技術で公知の硬化性組成物に比べて良好な弾性を有する、Si(OR)₃-基を末端に持つ

ポリウレタン・プレポリマーを課題としている。

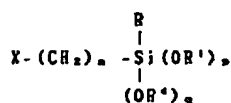
この課題は本発明に従って、

a) OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



[式中、Xは-SH、-NHR²、R²CH-CH-CH₂-O-、
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array}$

- (NH-CH₂-CH₂)_m-NHR²であり、

n'は1または2であり、

Rは-CH₃、-CH₂-CH₃、-OR'であり、

R'は-(CH₂-CH₂-O)_p-R³であり、

R²は水素原子または炭素原子数1~10の場合によっては置換された脂肪族- および/または脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、R³は炭素原子数1~10の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R⁴は炭素原子数1~4のアルキル残基であり
 そして

nは1~8で、mは1~30で、pは1以上でありそしてq+pは2以下を意味する。]

で表されるアルコキシシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシシラン基を

末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンによって解決される。

本発明で用いられる線状のジ- および/またはトリオールは、好ましくは300~6500、特に500~3000の数平均分子量を有している。特に有利な代表的な化合物には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサジオール類、オクタンジオール類、炭素原子数14~22のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、特にヒドロキシステアリアルアルコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシ化生成物、特にエトキシ化生成物またはプロポキシ化生成物がある。この場合、多くの疎水性および親水性が基本分子に与えることもできる。多官能性アルコールにプロピレンオキシドを専ら付加させることによって専ら疎水性の分子を得ることも可能で

あり、一方、エチレンオキサイドでの付加あるいは独占的なオキシアルキル化で更に親水性の分子を得ることも可能である。このことは最終的架橋反応の後に形成される巨大分子に影響を及ぼす。

更に、ポリヒドロキシル化合物としてはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の如き低分子量のジカルボン酸と上述のポリオールとより成るポリエステルも用いることができる。

芳香族ジイソシアネートの代表的な化合物としては以下のものが挙げられる：

2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート、特に工業用混合物；p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタリンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート。

脂肪族ジイソシアネートの代表例には特に1,

4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキサメタンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート並びに、二量体脂肪酸ニトリルを水素化することによって生じるアミン類のホスゲン化によって得られる工業用イソシアネートがある。

モノイソシアネートの代表例としては先ず第一にフェニルイソシアネート、トルイルイソシアネートおよびナフチレンジイソシアネートの如き芳香族系がある。

本発明に従って用いることのできる線状または分枝状脂肪族アルコールとしては特にメタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類およびヘキサノール類並びに、脂肪酸の還元反応によって得られる炭素原子数 8~18 の第一アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールおよびオクタデカノール、特にそれ

らの工業用混合物が挙げられる。炭素原子数 4~18 のモノアルコールが特に有利である。何故ならばこれらの低級アルコールは水不含の状態で製造することが困難であるからである。

更に、種々の分子量のモノアルキルポリエーテルアルコールも用いることができる。この場合、それらの数平均分子量は1000~2000であるのが有利である。特に有利な代表的化合物は例えばモノブチルプロピレングリコールである。

NCO-基を末端に持つポリウレタンのNCO-官能度が小さければ小さい程、硬化したシラン化最終生成物を益々軟質に調整できる。それ故にNCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が1.8~1.2 であるのが有利である。

前述の一般式のアлкоキシシランは市販の化合物である。この種の化合物の説明並びにその仕様は、Ploeddemann の "Silan Cuppling Agents" という表題の本 (Plenum Press、ニューヨーク (1982)) にある。

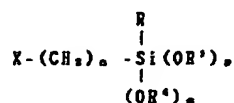
ポリウレタンの遊離NCO-基と前述の一般式の

アルコキシシランとの反応は例えば米国特許第 3,627,722号明細書公知の如き触媒の存在下に行うのが有利である。触媒としジブチル錫ジウレートをを用いるのが特に有利である。

本発明は更に、

- a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数 1~18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは
- a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、X は -SH、-NHR²、 $\text{R}^2\text{CH}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、

- (NH-CH₂-CH₂)_n、-NHR² であり、

n' は 1 または 2 であり、

R は -CH₃、-CH₂-CH₃、-OR¹ であり、

R¹ は -(CH₂-CH₂-O)_m、-R² であり、

R² は水素原子または炭素原子数 1~10 の場合によっては置換された脂肪族、および/または脂環式、または芳香族炭化水素残基であり、

R³ は炭素原子数 1~10 の場合によっては置換されたアルキル残基であり、

R⁴ は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり、

o は 1~8 で、m は 1~30 で、p は 1 以上であり、そして q+p は 2 以下を意味する。)

代表的な硬化触媒は既に記したジブチル錫ジラウレートである。組成物に硬化促進剤として作用する架橋剤、例えばエチルトリアセトキシシランも添加するのが有利である。

本発明を以下に有利な実施例および比較例によって更に詳細に説明する。

実施例 1

加熱できる攪拌式反応器中で窒素ガス雰囲気中 800 部 (0.8 当量) のポリプロピレングリコール (分子量: 2025) および 150 部 (1.2 当量) の 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を攪拌しながら 80℃ で反応させる。約 5 時間後に 1.77 % の理論 NCO-基含有量が達成される。その後に 150 部 (0.2 当量) のポリプロピレングリコール・モノブチルエーテル (分子量 750) を添加しそして 0.76 % の理論 NCO-含有量まで更に反応させる。この値に達した後に 39.2 部 (0.2 当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび 0.23 部のジブチル錫ジラウレートを添加しそして更に 2 時間攪拌する。全ての反応を

で表されるアルコキシシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法にも関する。

更に本発明は、上述のアルコキシシラン基を末端に持つポリウレタンプレポリマー並びに場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物を含有する湿分硬化性接着剤およびシーリング・コンパウンドにも関する。フィラーとしてはイソシアネートに対して不活性の無機化合物、例えばチークまたは石灰粉、沈降珪酸および/または高熱処理珪酸、ゼオライト、ベントナイト、粉碎した鉱物並びに当業者に知られているその他の無機系フィラーが適している。更に有機系フィラー、特に短いステープルファイバーおよびその類似物も用いることができる。幾つかの用途にとっては、組成物に揺変性を与えるフィラー、例えば PVC の如き膨潤性合成樹脂が特に有利である。

80℃ のもとで行う。その後に測定される NCO-含有量は 0.03 % より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により 25℃ で 200,000 mPa.s である。

比較例 A

実施例 1 に従う条件のもとで、800 部 (0.8 当量) のポリプロピレングリコール (分子量 2025) および 150 部 (1.2 当量) の MDI から NCO-末端基を持つプレポリマーを製造する。これを第二番目の反応段階に 78.4 g (0.4 当量) のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび 0.21 部のジブチル錫ジラウレートと完全に反応させる。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により 25℃ で 240,000 mPa.s である。

実施例 2

実施例 1 に従う条件のもとで、900 部 (0.9 当量) のポリプロピレングリコール (分子量: 2025)、4.5 部 (0.1 当量) のトリメチロールプロパンおよび 212.5 部 (1.7 当量) の MDI を反応させて末端に NCO-基を持つプレポリマーを得る (NCO-

含有量: 2.6%)。これに26.25g(0.35 当量)のブタノールを添加しそして1.2%の理論NCO-含有量を達成した後に68.6部(0.35 当量)のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートを添加する。全ての反応を窒素雰囲気下で80℃にて行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

比較例 B

実施例 2の末端にNCO-基を持つ中間生成物を、137.2 部(0.7当量)のメルカプトプロピルトリメトキシシランおよび0.2 部のジブチル錫ジラウレートと反応させる。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25℃で430,000mPa.sである。

実施例 3

実施例 1、2 および 3からの末端にアルコキシシラン基を持つプレポリマーをそれぞれ7.5

重量%のエチルトリアセトキシシランおよび1.5重量%のジブチル錫ジラウレートと混合しそして空气中湿分にて硬化させる。硬化した生成物の機械的性質を DIN 53504に従って約2mmの厚さのフィルムにて試験する。

表から、

本発明の末端にアルコキシシラン基を持つポリウレタンが空気に接して硬化した後に顕著に大きい破断時伸び率を示すことが判る。

表

下記実施例の プレポリマー	破断時伸び率 (N/cm ²)	伸び率 (%)
実施例 1	30	150
比較例 A	50	50
実施例 2	10	150
比較例 B	10	25

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史